

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-250127

(43) 公開日 平成8年(1996)9月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	6/16		H 0 1 M 6/16	A
	2/16		2/16	P
	4/02		4/02	B
	4/62		4/62	Z
	10/36		10/36	A
審査請求 未請求 請求項の数28 F D (全 17 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-68932

(22) 出願日 平成8年(1996)3月1日

(31) 優先権主張番号 3 9 9 7 0 1

(32) 優先日 1995年3月3日

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 393020007

エルフ・アトケム・ノース・アメリカ・インコーポレイテッド
アメリカ合衆国19103-3222ペンシルベニア州 フィラデルフィア、マーケット・ストリート2000

(72) 発明者 ジェイムズ・ステイーブンソン・ハンフリー・ジュニア
アメリカ合衆国ペンシルベニア州フィニクスビル、サウス・フォージ・マナー・ドライブ80

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

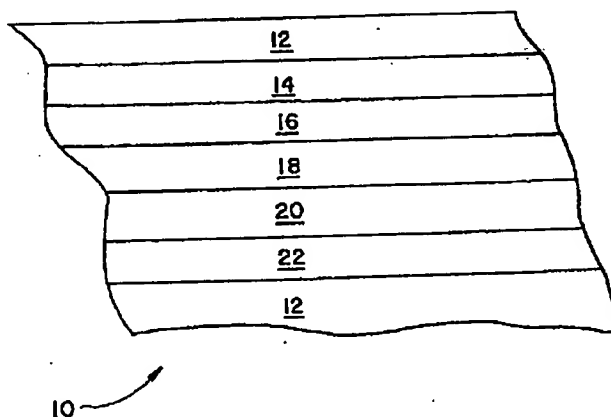
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー系電極及び電解質製品

(57) 【要約】

【課題】 高められた各種性能・性質を有する電池を提供すること。

【解決手段】 本発明は、正極、アブソーバー・セパレーター及び負極を有する電気化学的電池を含み、少なくとも1つの電極又はアブソーバー・セパレーターが多孔質ポリ弗化ビニリデンを含む製品に関する。この多孔質ポリ弗化ビニリデン電極はそれと組み合わせられた電極材料を有し、多孔質ポリ弗化ビニリデンアブソーバー・セパレーターがそれと組み合わせられた電解質材料を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、アブソーバーセパレーター及び負極を有する電気化学的電池を含む製品であって、これら電極又はアブソーバーセパレーターの少なくとも1つが多孔質ポリ弗化ビニリデンを含み、該多孔質ポリ弗化ビニリデン電極がそれと組み合わされた電極材料を有し、多孔質ポリ弗化ビニリデンアブソーバーセパレーターがそれと組み合わされた電解質材料を有する、前記製品。

【請求項2】 多孔質ポリ弗化ビニリデンが溶液流延ポリ弗化ビニリデン、連続気泡ポリ弗化ビニリデンフォーム又は焼結ポリ弗化ビニリデン粉体である、請求項1記載の製品。

【請求項3】 多孔質ポリ弗化ビニリデンがポリ弗化ビニリデンホモポリマーである、請求項1記載の製品。

【請求項4】 多孔質ポリ弗化ビニリデンが弗化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの不均質又は均質コポリマーである、請求項1記載の製品。

【請求項5】 前記コポリマーがヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオールエチレン又はそれらの混合物約7%～約25%を含有する、請求項4記載の製品。

【請求項6】 前記コポリマーが弗化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの均質コポリマーから成り且つ前記電気化学的電池が充電式リチウム取込みバッテリーを構成する、請求項5記載の製品。

【請求項7】 正極が前記多孔質ポリ弗化ビニリデンコポリマーと組み合わされたカーボン Li_xMnO_4 （ここで、 x は1又は2である）、カーボン LiNiO_2 又はカーボン LiCoO_2 を含む、請求項6記載のバッテリー。

【請求項8】 アブソーバーセパレーターが前記多孔質ポリ弗化ビニリデンコポリマーと組み合わされた少なくとも1種のリチウム塩の溶液から成る電解質を含む、請求項6記載のバッテリー。

【請求項9】 前記リチウム塩が LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_4 、 LiCF_3SO_3 又は LiSbF_6 である、請求項8記載のバッテリー。

【請求項10】 負極が前記多孔質ポリ弗化ビニリデンコポリマーと組み合わされたカーボン Li を含む、請求項6記載のバッテリー。

【請求項11】 正極が前記多孔質ポリ弗化ビニリデンコポリマーと組み合わされたカーボン Li_xMnO_4 （ここで、 x は1又は2である）を含み、前記アブソーバーセパレーターが前記多孔質ポリ弗化ビニリデンコポリマーと組み合わされた LiPF_6 から成る電解質を含み且つ負極が前記多孔質ポリ弗化ビニリデンコポリマーと組み合わされたカーボン Li を含む、請求項6記載のバッテリー。

【請求項12】 ポリ弗化ビニリデン中に包封された請

求項1、6又は11記載のバッテリー。

【請求項13】 複数のポリ弗化ビニリデンフィルム中に包封された、請求項12記載のバッテリー。

【請求項14】 ポリ弗化ビニリデンホモポリマー中に包封された、請求項12記載のバッテリー。

【請求項15】 ポリ弗化ビニリデンホモポリマー中に包封された、請求項13記載のバッテリー。

【請求項16】 ポリ弗化ビニリデンホモポリマーが前記電極又は電解質の少なくとも1つに結合した、請求項12記載のバッテリー。

【請求項17】 ポリ弗化ビニリデンが高純度ポリマーである、請求項1、4又は6記載の製品。

【請求項18】 ポリ弗化ビニリデンが乳化重合又は懸濁重合によって製造された、請求項17記載の製品。

【請求項19】 ポリ弗化ビニリデンが乳化重合によって製造された、請求項17記載の製品。

【請求項20】 ポリ弗化ビニリデンが架橋された、請求項1、4又は6記載の製品。

【請求項21】 ポリ弗化ビニリデンが照射によって架橋された、請求項20記載の製品。

【請求項22】 ポリ弗化ビニリデンが α -ポリ弗化ビニリデンである、請求項1、4又は6記載の製品。

【請求項23】 ポリ弗化ビニリデンが β -ポリ弗化ビニリデンである、請求項1、4又は6記載の製品。

【請求項24】 ポリ弗化ビニリデンが α -ポリ弗化ビニリデンであり且つ β -ポリ弗化ビニリデンを製造するために応力延伸される、請求項1、4又は6記載の製品。

【請求項25】 電池が高エネルギー放射線減衰剤を含有するポリ弗化ビニリデン中に包封された、請求項11記載の製品。

【請求項26】 高エネルギー放射線減衰剤が三窒化硼素又はガドリニウム塩から成る、請求項25記載の製品。

【請求項27】 ポリ弗化ビニリデンがアクリルポリマーとブレンドされた、請求項1、4又は6記載の製品。

【請求項28】 ポリ弗化ビニリデンがアクリルポリマー約1～約10重量%とブレンドされた、請求項1、4又は6記載の製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、電極及びアブソーバーセパレーターを有し、少なくとも1つの電極又はアブソーバーセパレーターが多孔質合成ポリマーから構成され、電極材料がそれと組み合わされた電極材料を有し且つアブソーバーセパレーターがそれと組み合わされた電解質を有する、電気化学的電池（cell）（本明細書においては、batteryとcellとを区別するために、前者をバッテリーとし、後者を電池とする）に関する。

【0002】

【従来の技術】Guyomard及びTarasconは「Adv. Mater.」、1994、6、第5号、第408～12頁の『ロッキングチェア又はリチウムイオン充電式リチウムバッテリー(Rocking-Chair or Lithium-Ion Rechargeable Lithium Batteries)』という論文に、新しいリチウムポリマー電解質充電式(即ち再充電可能)電池を記載し、Liイオン充電式バッテリーの分野における近年の進歩を検討している。

【0003】初期のリチウムバッテリーは、正極としてその構造中にリチウムイオンを可逆的に組み込む能力を有する取込み(intercalation)材料を用いていた。この取込み材料は「リチウムスポンジ(lithium sponge)」と称されることがある。この取込み材料はアノードとして用いられ、他方、カソードはリチウム金属から成り、2つの電極は導電性電解質によって隔てられる。取込み材料は二硫化チタンのようなカルコゲニドを層状にしたものから成っていたが、近年では、より高い動作電圧及びより高い比エネルギーを可能にする酸化物が研究されている。

【0004】一次リチウム電池は商品化されているが、二次リチウム電池はリチウム金属及び液状有機電解質の使用から生じる問題に遭遇しており、この問題は、主として、充放電サイクルの間にアノード上にリチウムが樹枝状で再生し、これが電池を短絡(ショート)させることによるものである。リチウム金属の樹枝状の再生に関連した問題は、現在、非常に低い電圧において可逆的にリチウムイオンを取り込むことができる材料を用いることによって取り除くことができるようになり、これが、いわゆる「リチウムイオン」、「ロッキングチェア」又は「スウィング」式リチウム充電式バッテリーにつながっている。これらのリチウム電池は、リチウム金属を含有せずにリチウムイオンを含有し、このリチウムイオンがサイクルの充電及び放電の際に2つの取込み材料(2つのリチウムスポンジ)の間で前後に揺り動かされるという原理に基づいて作動する。一方の電極材料(放電の際には正極、充電の際には負極)はリチウムイオンを取り込み、他方、もう一方の電極材料は同時にリチウムを放出(deintercalate)する。従って、電池中でサイクルするリチウムイオンは、最初は電極材料の一方の構造内に存在していなければならない。

【0005】ロッキングチェアアプローチは、好適な可逆的負極材料が従来はなかったので、1990年頃から可能になっただけである。このアプローチは、リチウム可逆的取込み材料としてのある種の形のカーボンの発見後だけであり、これは、Sony Energytec Inc. によるカーボン LiCoO_2 及びMoli Energy Ltd.によるカーボン LiNiO_2 の使用につながる。また、Bellcoreはほぼ同時期にカーボン $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ に基づく充電式バッテリーを開発した(「J. Electrochem. Soc.」、19

91、138、2864のTarascon及びGuyomardの論文を参照されたい)。

【0006】ロッキングチェアバッテリーは、 M_1 / 複合正極(CPE) / 電解質(E1) / 複合負極(CNE) / M_2 の鎖によって表わすことができ、ここで、CPE及びCNEは活物質、カーボンブラック及び有機バインダーの混合物であり、E1は数種の有機溶剤及び1種以上のリチウム塩の混合物から成る電解質であり、 M_1 及び M_2 はそれぞれ正極及び負極用の外部集電装置である。鎖中の全要素の間の完全な化学的及び電気化学的適合性が要求される。

【0007】それぞれの半電池、即ち M_1 CPE E1 及び M_2 / CNE E1は、最初に純粋なリチウム金属電極{これは参照(定電圧)電極として働く}に対して最適化されなければならない。最終的なロッキングチェア電池においては、ロッキングチェア電池が充電されている時に同時に起こるCPEプロセスからのリチウムの放出及びCNEプロセスにおけるリチウムの取込みについて同じ容量を与えるために、正極及び負極材料の質量の釣合いを取らなければならない。

【0008】ロッキングチェア電池において生じる難点の内の一つは、充電サイクルの間の電解質の酸化であり、これは作動温度が上昇するにつれてより一層深刻な問題になる。電解質の酸化は、それによって生成する化学物質種が電極表面上に付着して絶縁層となったり気体として発生して電池の内部圧力を増大させたりするために、容量の不可逆的損失につながる。電解質の酸化は、この電池技術についての主な欠陥メカニズムである。

【0009】Bellcoreは近年、酸化及び高い作動温度に対して安定である一連の新しいエチレンカーボネート(EC)、炭酸ジメチル(DMC)、 LiPF_6 系電解質組成物を開発した。この組成物は、カーボン $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 電極(ここで、 x は1又は2である)を含有する電池に効果的に用いられている。この点について開発されているその他の電極には、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_4 、 LiCF_3SO_3 及び LiSbF_6 が包含される。これらの電解質及び特に LiPF_6 は、カーボン LiNiO_2 及びカーボン LiCoO_2 電極材料と適合性であり、さらにロッキングチェア電池用途において適合性であるということがわかった。

【0010】カーボン $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ の導入の以前には、ロッキングチェア電池が放電するのに要する時間は、充電時間よりも約25%短いということがわかっている。これは、カーボン電極においては最初のリチウム取込みの間にカーボン粒子の表面における副反応によって電子が不可逆的に消費されるせいである。全リチウムの約25%は、表面層中に捕捉され、もはや電池中にサイクルさせることができない。 LiMn_2O_4 材料は式単位当たり1個の余分のリチウムを可逆的に取り込ん

で、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ の組成をもたらすことがわかっていて、従って、前記の式において x は1又は2の値を有するということがわかり、過マンガン酸塩中の過剰のリチウムは、電池の最初の充電の際のカーボン上での容量損失を正確に補充するために用いられる。この余分のリチウム貯蔵体の使用の原理は、システムの比容量及びエネルギーを約10%増加させる。この10%増加は、 LiCoO_2 及び LiNiO_2 カーボン材料では可能ではない。何故ならば、これらについては空気安定性の高いリチウム組成物が何ら得られないからである。

【0011】 ロッキングチェア電池の開発をさらに前進させた別の要因は、負極におけるカーボン材料としての石油コークス（不規則グラファイト）の使用だった。これは、12個の炭素原子について1個のリチウムを取り込む。これは最大リチウム組成が LiC_6 であるグラファイトの理論容量の約半分に相当する。近年、グラファイトは1時間のサイクル速度で炭素原子6個当りに Li 約0.9個に相当する真の容量で用いることができるということがわかった。Tarascon及びGuyomardの「Electro. Chem. Acta」、1993、38、1221を参照されたい。この場合、コークスと比較して、容量は殆ど2倍であり、平均電圧は約0.3V低減する。ロッキングチェア電池においてコークスをグラファイトに置き換えることによって、比エネルギーが約30%増大するだろう。

【0012】 さらに、両方の電極がカーボン及びリチウムマンガン酸化物のような取込み材料を含むリチウムイオン電池を使用することが、Tarasconによって米国特許第5196279号明細書に記載されている。Guyomard及びTarasconはさらに「J. Electrochem Soc.」、第140巻、第11号（1993年11月）、第3071～81頁に、これらのロッキングチェア充電式バッテリーを記載している。

【0013】 電池中の2つの電極の間にこれらと境を接して配置されるセパレーター又はアブソーバーセパレーターは、電池の構成においてある種の重要な考慮事項を示す。例えば、電解質と組み合わせられる材料の導電性は、電池の有効性を妨げないように十分に高いべきである。土田らは「Electrochimica Acta」、第28巻、1983、第5号、第591～95頁及び第6号、第833～37頁に、ポリ弗化ビニリデン組成物は、室温以下においては均質であり続けることができない、即ち室温以下においては塩及びポリマー結晶がない状態ではられないことのために、高温においてのみ約 10^{-5}S/cm 以上のイオン導電性を示すことができるだけであると示している。土田及び彼の共同研究者によって高められたイオン導電性が得られたが、しかしそれはポリマー及び塩成分の両方と適合性がある溶媒及びリチウム塩を添加したことによるものである。

【0014】 従って、前記の文献からわかるように、ロ

ッキングチェア電池中に用いられるポリマーの選択は、イオン導電性、並びに電解質として用いられる溶媒及びリチウム塩との適合性を高めるように行なわなければならない。

【0015】 活物質の表面へのリチウムのアクセスは、これらのタイプの電池を設計するに当たっての重要な考慮事項である。もしもポリマーが活物質の表面を被覆しながら依然としてリチウムイオンがそれを通過するのを可能にできれば、電極活物質と電解質溶液との相互作用が最も小さくなり、これは追加の利点をもたらす。

【0016】 Gozdz らによる米国特許第5296318号明細書には、電極、及び電解質を含有するアブソーバーセパレーターの製造においてポリ弗化ビニリデンコポリマーを用いたロッキングチェア電池が記載されている。リチウム取込み化合物電極、及びその間に挟まれる電解質の可撓性ポリマー（ポリマー適合性溶媒中に溶解されたりチウム塩を含有するもの）を基とする充電式バッテリーが開示されている。このポリマーは弗化ビニリデンと8～25%のヘキサフルオロプロピレンとのコポリマーから成る。

【0017】 特定の例において、アブソーバーセパレーターは、88:12の弗化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンポリマー中の LiPF_6 のエチレンカーボネート：プロピレンカーボネート溶液を基とするものであり、他方、正極は、このポリマーがSSカーボンブラック LiMn_2O_4 及び LiPF_6 と組み合わせられ、さらにそれに取り付けられたアルミニウム金属導線と組み合わせられたものを基とするものである。負極は、同じポリ弗化ビニリデンコポリマーがエチレンカーボネート：プロピレンカーボネート溶媒中の粉体状石油コークス、SSカーボンブラック及び同じ LiPF_6 電解質と組み合わせられたものを基とするものである。負極はまた、銅金属導線にも連結される。

【0018】 Menassenらは「A Polymer Chemist's View On Fuel Cell Electrodes」{第34回国際電源シンポジウム議事録 (Proceeding Of The 34th International Power Source Symposium)}、1990年6月25～28日、第408～10頁に、燃料電池電極におけるポリ弗化ビニリデンバインダーを研究し、ポリテトラフルオールエチレン (PTFE) 焼結電極に対する比較を行なっている。古典的な電極においては活物質が焼結PTFE粒子の間に小さく点在して残留し、カーボンの表面積が最も重要であるのとは対照的に、転相(phase-inversion)法を用いたポリ弗化ビニリデン電極については、ポリ弗化ビニリデンによってはるかに大きい細孔が得られ、その壁部は、連続ポリマーマトリックス中にカーボン粒子を有する複合ポリマーから成る。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】 従って、電極及びアブソーバーセパレーターを有し、活物質の使用をより効

果的にする電気化学的電池を提供することができれば、利点になるだろう。

【0020】さらに、多孔質及び特に多孔質電極及び（又は）アブソーバーセパレーター中の活性細孔の表面上で活性複合ポリマーの凝離(segregation)をもたらすことができれば、電極又はアブソーバーセパレーター中のポリマーの量を変化させることができ、電池性能に対する影響を最小限に留めながら高められた強度を得ることができるので、利点になるだろう。

【0021】これらの利点は、現在消費電子製品用に製造されている非常に薄い柔軟な二次バッテリー即ち充電式バッテリーにおいて特に価値があるだろう。

【0022】また、充電式電池、特にリチウムロッキンググチェアタイプのバッテリーであって、ポリマー材料（溶液から形成されたものであってもよく、押出によって形成されたものであってもよい）からの容易な製造に直ちに役に立ち、溶融又は熱積層技術によって外被中に容易に包封又は包装することができるものを提供することができれば、有利だろう。

【0023】従って、本発明は、これらの問題並びに関連技術の制約及び欠点によるその他の問題の1つ以上を実質的に回避する電気化学的電池を含む製品に関する。

【0024】

【課題を解決するための手段】

発明の概要

これらの利点及びその他の利点は、本発明によって得られる。本発明の追加の特徴及び利点は、以下に説明され、一部はその説明から明らかになるだろうし、本発明の実施によって知ることができる。本発明の目的及びその他の利点は、以下の説明及び特許請求の範囲の記載並びに添付した図面に特に示された製品によって実現され、達成されるだろう。

【0025】これらの利点及びその他の利点を達成するために、そして広く記載された本発明の目的及び具体化された本発明の目的に従えば、本発明は、正極、アブソーバーセパレーター（固体電解質と称することがある）及び負極を有し、これら電極又はアブソーバーセパレーターの少なくとも1つが多孔質ポリ弗化ビニリデンを含み、この多孔質ポリ弗化ビニリデン電極がそれと組み合わせられた電極材料を有し、多孔質ポリ弗化ビニリデンアブソーバーセパレーターがそれと組み合わせられた電解質材料を有する、電気化学的電池から成る。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明の多孔質ポリ弗化ビニリデンは、連続気泡多孔質構造若しくは独立気泡多孔質構造又はそれらの混合物から成るが、しかし連続気泡構造から成るのが好ましい。微孔質ポリ弗化ビニリデン材料が特に好適である。

【0027】多孔質ポリ弗化ビニリデンマトリックスの気泡直径若しくは開口又は編み目はだいたい約0.01

～約100 μ 、特定的には約0.1～約10 μ 、特に約0.1～約1.5 μ の直径であってよい。微孔質ポリ弗化ビニリデンマトリックスの開口は、前記の範囲内であり、だいたい約0.05～約25 μ 、特に約0.1～約0.5 μ である。

【0028】多孔質ポリ弗化ビニリデンと組み合わせられる電極又は電解質材料は本明細書に記載されたものであり、この組合せとは、多孔質ポリ弗化ビニリデンの外側表面及び（又は）内側表面上にこれらの材料を配置させること並びに多孔質ポリ弗化ビニリデン中のこれらの材料の実質的に均質又は不均質の混合物を形成させることを包含することが意図される。

【0029】多孔質ポリ弗化ビニリデンは、溶液流延ポリ弗化ビニリデン、連続気泡ポリ弗化ビニリデンフォーム又は焼結ポリ弗化ビニリデン粉体であってよい。

【0030】ポリ弗化ビニリデンポリマーは、ホモポリマー又はコポリマーのいずれから成っていてもよく、コポリマーは弗化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレン若しくはテトラフルオロエチレン又はそれらの両方との不均質又は均質コポリマー、特にヘキサフルオロプロピレンとの不均質又は均質コポリマーであり、このコモノマーは、約7～約25重量%存在させる。

【0031】本発明の電気化学的電池は、充電式リチウム取込みバッテリー（これは、本明細書に特定的に記載されたようにロッキングチェアバッテリーと称されることがある）を構成するのが好ましい。電極及び電解質マトリックスの製造には均質ポリマーを用いるのが特に好ましい。

【0032】この電気化学的電池は、ポリ弗化ビニリデン、特にポリ弗化ビニリデンのホモポリマー中に包封することができる。電気化学的電池を封入する方法の一つは、この電池をヒートシールして封入材料にすることであり、封入材料は、一つの具体例において、1つのフィルム又は複数のフィルムの形であってよい。

【0033】このホモポリマーを用いる一つの利点は、ホモポリマーはコポリマーと同じ種類の溶媒中に可溶ではなく、しかしそれにも拘らずそれに熱的に結合することができるということである。従って、ホモポリマーは、本明細書に記載された電気化学的電池中に用いられる溶媒を含有するコポリマーにホモポリマーを熱結合させるという簡単な手段によって溶媒-コポリマー混合物が汚染源にさらされるのを防止するための遮断材として用いることができる。

【0034】別の具体例において、ポリ弗化ビニリデンは、乳化重合又は懸濁重合のいずれかによって、特に乳化重合によって製造され、極めて高純度のポリマー、即ち不純物が痕跡量である、即ち不純物がppb（百万分率）範囲の量であるポリマーから成る。

【0035】特に重要な局面において、PVDF電極フィルムの金属導電体に対する接着性は、別の適合性ポリ

マー材料を少量添加することによって高めることができる。ポリメタクリル酸メチル及びその他のアクリル系ポリマーはPVDFとの適合性を示し且つコーティング中で接着剤としての働きをすることが知られている。この点に関しては、アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの低分子量アルキルエステル（アルキル部分が1〜約4個の炭素原子を有するもの）を基とするポリマー及びコポリマーを用いることができ、これらは本明細書においてはアクリルポリマーと称され、全て当技術分野においてはよく知られている。約0.1〜約50重量%、特に約0.2〜約40重量%、好ましくは約1〜約10重量%のアクリルポリマーを弗化ビニリデンに添加して、それらのブレンド、特に実質的に均質のブレンドを形成させることができる。

【0036】また、ポリ弗化ビニリデン電極又はアブソーバーセパレーター又は封入材料は、架橋させることもでき、この場合特に架橋はポリ弗化ビニリデンに高エネルギー電子ビームを照射することによって行なわれる。

【0037】ポリ弗化ビニリデンは、 α 、 β 又は γ 配置のいずれであってもよい。しかしながら、イオン導電性を高めるためには β 配置が好ましい。

【0038】最後に、電気化学的電池を封入するために用いられるポリ弗化ビニリデンには、三窒化硼素又はガドリニウム塩のような高エネルギー放射線減衰剤を含有させることもできる。

【0039】以上の一般的説明及び以下の詳細な説明は共に例示として及び説明としてのものであるということ理解すべきであり、さらに、以下の説明は、特許請求された本発明のより詳しい説明を提供するためのものである。

【0040】詳しい説明

本発明の電気化学的電池は、正極、アブソーバーセパレーター（固体電解質と称することもある）及び負極を基とし、これらは、これら電極又はアブソーバーセパレーターの少なくとも1つ、好ましくは両電極及びアブソーバーセパレーターが多孔質ポリ弗化ビニリデンから成り、これらの多孔質ポリ弗化ビニリデン電極がそれらと組み合わせられた電極材料を有し、多孔質ポリ弗化ビニリデンアブソーバーセパレーターがそれと組み合わせられた電解質材料を有する場合に、作動上互いに関わりがある。電池構造中に複数の電極及びアブソーバーセパレーター要素を当技術分野においてよく知られた態様で用いることによって、組合せ要素の電圧及び（又は）アンペア数を高めることができる。

【0041】連続気泡構造を有するポリ弗化ビニリデンは、高められた電解質移動性（mobility）を、ポリマーの固有イオン導電性効果と組合せて提供する。多孔質ポリ弗化ビニリデンポリマーの細孔の表面において電極又は電解質材料と組み合わせられた多孔質ポリ弗化ビニリデ

ン電極又はセパレーターアブソーバーは、活物質（電極材料か電解質材料かに拘らず）の利用をより効果的にし、より効果的な電極及びセパレーターアブソーバー構造の容易な製造のための方法を提供する。

【0042】また、活性細孔の表面上における活物質の凝離（segregation）は、電極又はセパレーターアブソーバー中のバインダーの量を変化させて、電池性能に対する最小限の影響で強度を高めることを可能にすると信じられる。従って、この方式で形成された電気化学的電池は、改善された機械的性質を有し、自立型（自己支持性）のものにすることができ、即ち金属又はその他の慣用のバッテリーケーシング材料のような二次強化構造を用いなくてもよい。

【0043】これはまた、電気化学的電池がポリ弗化ビニリデン中に包封又は密閉され、このポリ弗化ビニリデンが多孔質電極及び（又は）アブソーバーセパレーター構造に接着する場合には、製造の容易さにもつながる。接着は、単純な熱結合又は高周波溶接又は当技術分野においてよく知られたその他の同様の方法によって行うことができる。接着剤は必要ではなく、重要なことは、電気化学的電池の外側部分（即ち外被）を電極及びアブソーバーセパレーターと同じタイプ又は実質的に同じタイプの材料のものにし、それによって、電池の構成成分に1つのタイプの材料だけが用いられるという点で、慣用の乾電池又は二次電池構造と比較して、製造を簡単にし且つ製造費用を低減させることである。

【0044】ポリ弗化ビニリデンは高周波を吸収し、また、誘電技術によって加熱することもできる。また、ポリ弗化ビニリデン表面をシールするために加圧下でヒートガンを用いることもできる。また、より大きいポリ弗化ビニリデン構造の製造において行なわれるように、溶接棒を用いて2つの部品をヒートシールすることもできる。得られる接合は通常用いる基本樹脂と同じくらい強い。ポリ弗化ビニリデンポリマーは耐摩耗性であり、強靱であり且つ耐化学薬品性であるので、バッテリーの内部及び外部要素に有用であり、前記のように、接着剤手段によらずに熱結合によって組み立てることができる。

【0045】極めて可撓性のポリ弗化ビニリデンポリマー又は多少剛性のポリ弗化ビニリデンポリマーのいずれかを選択することによって、同様に可撓性又は多少剛性の構造を製造することができる。さらに、この点に関しては、ポリ弗化ビニリデンを化学的に又は好ましくは高エネルギー（約10〜約20Mrad）電子ビーム放射線のような高エネルギー放射線を用いることによって架橋させる（多少の付随した脱弗化水素と共に）ことによって、高められた剛性を得ることができる。潜在的な利点は、多孔質ポリ弗化ビニリデンコポリマー中の非晶質領域の安定化、即ち経時結晶化の防止であり、このことは、電解質のイオン導電性は主として非晶質又はオープン領域において生じるので、重要なことである。

【0046】前記のように、ポリ弗化ビニリデンポリマーはそれを電気化学的電池の製造にとって好適なものにする態様で、イオン導電性に影響を及ぼす。

【0047】電気化学的電池においては荷電種の移動性(mobility)が要求されるので、ポリ弗化ビニリデンポリマーにおける移行(migration)は非晶質相を介したものであろう。温度によっては、鎖の配座(conformation)及び運動(motion)は、搬送(transport)速度に対して非常に有害であり、さらにポリ弗化ビニリデン鎖の極性性状による特定の静電効果によって倍加される。

【0048】摩擦電気列(series)において、殆どのポリマーは電子を安定化させる。しかしながら、ポリ弗化ビニリデンは正の孔を優先的に安定化させるという点で独特であり、この点に関して最も効果的な媒体での一つである。これは、おそらく高度に陰(負)性のgem-ジフルオルカーボン基のせいである。

【0049】本明細書に記載したロッキングチェアバッテリーのようなリチウムイオンバッテリーの特別な場合、リチウムイオンの高い比電荷及び小さいイオン寸法は、利用可能な分極不能の陰(負)性のgem-ジフルオルカーボン基の大きさを考慮すると、宿主ポリ弗化ビニリデン環境における特定の相互作用につながる可能性がある。

【0050】導電性はポリ弗化ビニリデンポリマーの結晶度に反比例するので、弗化ビニリデンと約7〜約25%のヘキサフルオルプロピレンとのコポリマーは、機械的性質を犠牲にすることなくポリマーの結晶構造を効果的に減少させて、許容できるポリマーのイオン導電性効果を得ることができるようになることが測定された。この点に関しては、さらに、ポリマーの様々な配座も、リチウム陽イオンとポリマーのgem-ジフルオルカーボン双極基との特異的なイオン-双極子相互作用のせいで、ポリ弗化ビニリデンの全体的な電気化学的性質の導電性に影響を及ぼすと信じられる。

【0051】ポリ弗化ビニリデンホモポリマー及びコポリマーは、弗素置換炭素及び水素置換炭素が主鎖に沿って交互に存在する鎖構造から成る安定な α 配座を形成する。フィルム又は繊維のような固体状ポリ弗化ビニリデンを機械的に延伸することによって、全ての弗素を鎖の一方の面上に持つ形で結晶化する β 配座をもたらすことができる。この β 形状は、全ての β 鎖を同じ方向に延伸してフィルムの面上に正味の電荷分離を持つ双極子構造を形成させることによって強誘電(ferroelectric)活性を達成するために、必要である。溶液から流延させた時に、 α 形状がゆがんだものに相当する γ 形状が発生する。従って、本明細書において用いた場合、 α 形状とは、全体的に α 配座、 α 配座と γ 配座との混合物又は全体的に γ 配座である配座を意味するものとする。

【0052】電極又はアブソーバー-セパレーターの製造にポリ弗化ビニリデンポリマーを用いる場合、結晶構

造の影響を最小限にし且つイオン導電性を促進するために、有機カーボネート(例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、炭酸ジメチル等)のような可塑剤を用いる。また、その他の溶剤又は可塑剤(ジエトキシエタン、炭酸ジエチル、ジメトキシエタン、炭酸ジプロピル及びそれらの混合物、特に2成分又は3成分混合物を含む)を用いてもよい。

【0053】同様に、そして本発明に従えば、様々な多孔質構造(それらの引張強さに応じて)を伸張し又は引張力を課すことによって機械的に延伸することによってポリマー構造内部の β 配座の量を高めることができ、それによっておそらく電解質及びポリ弗化ビニリデン組成物に応じてイオン導電性を促進することができる。

【0054】溶剤と非溶剤との組合せを用いて、ポリ弗化ビニリデン樹脂は流延されて薄い多孔質膜にされる。この方法はBenzingerらによって米国特許第4384047号明細書に記載されている。必要ならばこれを参照されたい。ポリ弗化ビニリデン溶液を流延してフィルム又はシートにする前に、本明細書に記載された電極材料又は電解質材料をこのポリ弗化ビニリデン溶液中に添加することができ、その後この溶液を電極又は電解質材料と組み合わせられた多孔質ポリ弗化ビニリデン膜に転化させることができる。これらのフィルム又はシートは、電極又は電解質材料と組み合わせられたものも組み合わせられていないものも、約0.25〜約100ミルの厚さ、特定的には約0.5〜約10ミルの厚さ、特に約1〜約8ミルの厚さであってよく、多孔質ポリ弗化ビニリデン中の β 配座を促進するために伸張し又は引張力を課すことによってさらに処理するのに特に適している。

【0055】ポリ弗化ビニリデンポリマーの溶液又は分散液を製造するのに用いることができる有機液体には、3つの種類のものがある。活性溶剤は、室温においてポリ弗化ビニリデンを溶解させ又は膨潤させる有機液体であり、典型的には低級アルキルケトン、エステル及びアミドから成る。潜溶剤は、室温においてポリ弗化ビニリデンを溶解させず、しかし高温においてはポリ弗化ビニリデンを溶解させる有機液体であり、典型的には中鎖長のアルキルケトン、エステル、グリコールエステル及び有機カーボネートである。非溶剤は、液体の沸点まで又はポリ弗化ビニリデンの結晶融点まで(どちらの条件に最初に遭遇しても)ポリ弗化ビニリデンを溶解させも膨潤させもしない有機液体である。これらの液体は、典型的には、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素及び塩素化炭化水素又はその他の塩素化有機液体である。溶剤及び潜溶剤は、本発明の多孔質、特に微孔質ポリ弗化ビニリデンフィルム又はシートの製造に用いられる。

【0056】これらの有機液体の例を、以下の第I表に与える。

【表1】

第I表: P V D Fの溶液又は分散液を製造するための液体

活性溶剤	潜溶剤 (おおよその溶解温度) (°C)	非溶剤
アセトン	ブチロラクトン (65)	ヘキサン
テトラヒドロフラン	イソホロン (75)	ペンタン
メチルエチルケトン	メチルイソアミルケトン (102)	ベンゼン
ジメチルホルムアミド	シクロヘキサノン (70)	トルエン
ジメチルアセトアミド	フタル酸ジメチル (110)	メタノール
テトラメチル尿素	プロピレングリコールメチル エーテル (115)	エタノール
ジメチルスルホキシド	プロピレンカーボネート (80)	四塩化炭素
燐酸トリメチル	ジアセトンアルコール (100)	o-ジクロルベンゼン
N-メチルピロリドン	グリセロールトリアセテート (100)	トリクロルエチレン

任意の与えられた液体の適性は正確なP V D F樹脂タイプ及び等級に依存する。

【0057】化学的又は物理的発泡剤（例えば吸収された二酸化炭素）を含有するように処方された連続気泡フォーム多孔質ポリ弗化ビニリデンポリマーの製造のために、別の方法が開発されている。フォーム構造中の痕跡量の化学的発泡剤は電池の機能に悪影響を及ぼすことがあるので、電気化学的電池の製造には物理的発泡剤を用いるのが好ましい。二酸化炭素又は匹敵する物理的発泡剤を用いる場合、これらは超臨界圧においてポリ弗化ビニリデン中に添加され、次いでこうして製造された物品を発泡させるために熱処理される。この態様で、優れた機械的結着性を持ち、約1の比重を有する（対照的に、固体状ポリ弗化ビニリデンは約1.76～約1.78の比重を有する）、様々な厚さの連続気泡フィルムが製造された。

【0058】同様に、ポリ弗化ビニリデン粉体を、個々の粒子が所望の連続気泡構造を形成するために互いの中に十分に熔融流動するまで、非溶剤スラリー中で、又は向かい合った定盤の間で加圧下でこの粉体を加熱することによって焼結して、多孔質構造を形成させることがで

きる。また、Menassenらによって「A Polymer Chemist's View On Fuel Cell Electrodes」（第34回国際電力源シンポジウム議事録）、1990年6月25～28日、第408～10頁に記載されたような、PTFEのような粉体状ポリマーを焼結して連続気泡多孔質構造を形成させるための他の当技術分野において既知の方法を用いることもできる。

【0059】本発明の実施に当たって用いることができるポリマー及びそれらの物理的性質を、以下の第II表、第III表及び第IV表に記載する。

【0060】第III表中、単峰形(unimodal)とは、クロマトグラムにおけるピークが単一であることを意味する。二峰形(bimodal)とは、クロマトグラムが変曲を示すことを意味し、これは、2つの別個のポリマー分布があり、それぞれ異なるピーク分子量を有するということを示す。

【0061】

【表2】

第II表
KYNAR (登録商標) 分子構造⁽¹⁾

等級	逆付加 ⁽²⁾ (モル%)	H E P	
		モル%	重量% ⁽³⁾
KYNAR 460	11.6 11.7	なし なし	
KYNAR 460 Black	11.3	なし	
KYNAR 500	11.6	なし	
KYNAR 710	10.2 10.1	なし なし	
KYNAR 720	9.9 10.0	なし なし	
KYNAR 740	9.9	1.0 なし	2.3
KYNAR 2800 GL		4.0 4.5	8.9 9.9
KYNAR 2800 RL		4.4 5.1	9.7 11.2
KYNAR 2850		3.2	7.2
KYNAR 2900		5.0 5.6	11.0 11.2

(1) F-19 核磁気共鳴 (NMR)

(2) ヘッド-ヘッド、テール-テール構造 $=-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 又は $\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2-$

(3) 標準偏差 $=0.1 \sim 0.5 \%$

H F P = ヘキサフルオルプロピレン

第III 表
KYNAR分子量及び分子量分布⁽¹⁾

等級	タイプ	溶解粘度 (K P)	Mn	Mw	Mw/Mn
KYNAR 460	二峰形	26.2	115,000	572,500	4.8
KYNAR 460 Black	二峰形	25.3	72,200	373,500	5.2
KYNAR 500	二峰形	31.3	101,300	523,000	5.2
KYNAR 710	単峰形	5.3	70,900	177,100	2.5
KYNAR 720	単峰形	9.7	85,700	244,600	2.8
KYNAR 740	単峰形	18.8	107,100	275,900	2.6
KYNAR 2800 GL	二峰形	25.5	129,800	497,200	3.8
	二峰形	25.5	126,800	386,100	3.0
	二峰形	22.9	63,700	232,500	3.7
KYNAR 2800 RL	二峰形	23.8	107,500	371,900	2.3
KYNAR 2850	二峰形	20.2	108,000	454,700	4.2
KYNAR 2900	二峰形	17.8	118,600	377,000	3.2
KYNAR 761 761	単峰形		84,000	377,000	4.5
			145,000	426,000	2.9
KYNAR ADS 9300	単峰形	5.9	35,500	86,900	2.5

(1) ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) による。

Mn = 数平均分子量

Mw = 重量平均分子量

第IV表：バッテリー用途のための超高純度KYNAR PVDR PVDF 等級

PVDFホモポリマー	PVDFコポリマー
KYNAR 461 微粉：高分子量、広い分子量分布の樹脂、融点160℃、アセトン中に可溶、アセトン中に大量に溶解、高密度 20 #/ft ³	KYNAR FLEX 2801 微粉：中庸分子量、広い分子量分布、融点145℃、HFPコモノマー含有、弗素 64 重量%含有、曲げ弾性率 90,000 psi、結晶度約 40 %
KYNAR 460 ペレット：461 から誘導。461 よりはるかに広い分子量分布を有し、結晶度約 45 %	KYNAR FLEX 2821 又は2822微粉：低分子量、広い分子量分布、融点145℃、HFPコモノマー含有、2801と同様の性質：2822
KYNAR 741/761 微粉：中庸及び高分子量等級、狭い分子量分布、融点170℃、平衡において高い結晶度（55～60%）、アセトン中に一部可溶、曲げ弾性率220,000 psi、461 粉体よりもなお毛羽立ち（fluffier）	KYNAR FLEX 2851 微粉：高分子量、広い分子量分布、融点155℃、5重量% HFP、曲げ弾性率 170,000 psi、よりホモポリマー様、水性苛性アルカリ中でホモポリマーよりも改善された耐応力亀裂性、非常に平滑な表面の押出及び成形品
KYNAR 740 ペレット：741 の押出された形で、物理的な形を除いて全ての点で同等	KYNAR FLEX 2800、2850：2801及び2851の押出された形で、物理的な形を除いて全ての点で同等
KYNAR 301 超微粉：分子量及び分子量分布が僅かに異なることを除いて461 と同様	KYNAR 7201微粉：TFEコポリマー、融点125℃、低結晶度、非常に可撓性、HFPコポリマーとは非常に異なる溶解性、中庸分子量の樹脂、低結晶度
KYNAR R711/721微粉：分子量が低いことを除いて741/761 と本質的に同じ特性を有する、非常に低く且つ低粘度のもの	KYNAR 9301微粉：TFE、HFPターポリマー、融点100℃、他の樹脂と比較して非常に可溶性、非常に軟質且つ可撓性、低分子量樹脂、低結晶度
KYNAR 710/720 ペレット：711/721 粉体から押出、物理的な形を除いて性質の点で本質的に違いなし	KYNAR FLEX 2751 微粉：2801/2821 よりも高いHFP含有率、融点138℃、非常に可撓性、低分子量樹脂、非常に低い結晶度
KYNAR LATEX 32：安定化されたラテックスとして供給される、本質的に301F（比較的高レベルで非弗素系界面活性剤）	RC-10089：粉体又はペレットして入手できる不均質開発HFPコポリマー、高い168℃の融点、しかし上記のランダムHFPコポリマーの可撓性、エラストマー変性熱可塑性樹脂と同様の性質

注：Elf Atochem から入手できるその他の等級には、中庸粘度のKYNAR 1000HD（ペレット）又はVLD（微粉）及び低粘度KYNAR 400HD 又はVLD が包含される。これらの等級の単離には別の方法が用いられる。

HFP＝ヘキサフルオロプロピレン；TFE＝テトラフルオロエチレン

【0064】前記のように、本発明のポリ弗化ビニリデンホモポリマー及びコポリマーは、下記の第A表、第B表及び第C表に示したような純度のために、多孔質マト

リックスの製造に特に好適である。

【0065】

【表5】

第A表

P V D F樹脂の全部の痕跡元素

中性系活性化分析結果

重量 (g)	P V D Fホモポリマー対照物			変性P V D F樹脂		
	460-1	460-2	740-3	2800	2850	2750
元素	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
ナトリウム	8.31E+01	7.59E+01	4.46E+01	3.71E+01	5.79E+01	8.78E+01
カリウム	2.90E+01	<9.5E+00	<7.2E+00	<6.1E+00	3.35E+01	<9.4E+00
カルシウム	<5.0E+03	<3.3E+03	<4.4E+03	<3.9E+03	<5.3E+03	<6.7E+03
スカンジウム	<2.0E-02	2.98E-02	<2.0E-02	<2.3E-02	<3.2E-02	3.75E-02
チタン	<6.0E+03	<3.6E+03	<5.6E+03	<3.4E+03	<4.5E+03	<8.4E+03
クロム	5.97E+01	5.32E+01	1.54E+01	1.91E+01	6.18E+00	1.19E+01
鉄	2.77E+02	<1.6E+02	<1.7E+02	<2.0E+02	<2.7E+02	<2.4E+02
コバルト	3.82E+00	5.46E+00	7.05E+00	9.10E+00	2.63E+00	1.03E+01
ニッケル	<8.0E+01	<7.5E+01	<8.1E+01	<9.8E+01	<1.2E+02	<1.2E-02
銅	9.81E+00	1.02E+01	4.51E+00	7.79E+00	6.52E+00	1.87E+02
亜鉛	2.14E+01	2.14E+01	<1.3E+01	3.95E+01	<2.1E+01	1.62E+02
ガリウム	<1.9E-01	<1.5E-01	<1.2E-01	1.24E-01	<1.7E-01	<1.6E-01
砒素	<1.2E-01	<8.0E-02	<9.7E-02	1.23E-01	3.25E-01	<1.3E-01
セレン	<2.5E+00	<2.0E+00	<2.7E+00	<2.7E+00	<4.2E+00	<3.5E+00
臭素	4.49E+00	3.96E+00	1.66E+01	1.12E+01	1.02E+01	2.49E+01
ルビジウム	<7.1E+00	<6.3E+00	<6.6E+00	<7.6E+00	<1.0E+01	<9.8E+00
ストロンチウム	<1.6E+02	<1.4E+02	<1.8E+02	<2.1E+02	<2.7E+02	<2.6E+02
ジルコニウム	<1.5E+02	<1.3E+02	<1.4E+02	<1.6E+02	<2.2E+02	<2.0E+02
モリブデン	<1.1E+00	1.66E+00	<1.4E+00	2.16E+00	<1.1E+00	1.83E+00
銀	<1.9E+00	<1.7E+00	<1.9E+00	<2.2E+00	<3.0E+00	<2.9E+00
カドミウム	<2.8E+00	<1.6E+00	<2.8E+00	<1.8E+00	<3.2E+00	<4.1E+00

【表6】

第A表 (続き)

PVDF樹脂の全部の痕跡元素

中性元素活性化分析結果

	PVDFホモポリマー対照物			変性PVDF樹脂		
	460-1	460-2	740-3	2800	2850	2750
重量 (g)	1.011	1.011	0.941	0.999	0.988	0.964
元素	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
インジウム	<4.1E+00	<3.6E+00	<5.1E+00	<4.6E+00	<6.5E+00	<5.3E+00
錫	<1.9E+02	<1.5E+02	<1.9E+02	<2.2E+02	<4.2E+02	<3.0E+02
アンチモン	1.34E+00	1.30E+00	1.25E+00	4.03E+00	2.47E+01	2.43E+00
セシウム	<3.5E-01	<3.2E-01	<3.5E-01	<4.3E-01	<5.4E-01	<5.2E-01
バリウム	<3.7E+01	<2.8E+01	<4.2E+01	<3.9E+01	<5.8E+01	<5.6E+01
ランタン	1.36E-01	1.40E-01	<3.5E-02	8.53E-02	5.48E-02	1.99E-01
セリウム	<1.2E+00	<1.2E+00	<1.6E+00	<1.4E+00	<2.0E+00	<1.7E+00
ユーロピウム	<1.4E-01	<1.4E-01	<1.4E-01	<1.7E-01	<2.2E-01	<1.9E-01
テルビウム	<1.6E-01	<1.4E-01	<1.6E-01	<1.8E-01	<2.4E-01	<2.3E-01
イッテルビウム	<8.6E-02	<6.8E-02	<8.6E-02	<7.4E-02	<1.4E-01	<1.3E-01
ハフニウム	<2.4E-01	<1.9E-01	<2.4E-01	<2.4E-01	<3.8E-01	<3.6E-01
タンタル	<2.6E-01	<2.4E-01	<2.3E-01	<3.0E-01	<4.0E-01	<3.6E-01
タングステン	<1.8E-01	2.54E-01	1.99E-01	9.80E-01	2.57E-01	3.61E-01
インジウム	<5.1E-03	<3.5E-03	<4.7E-03	<4.7E-03	<8.4E-03	<6.5E-03
白金	<1.1E+02	<6.9E+01	<1.2E+02	<8.1E+01	<1.5E+02	<1.7E+02
金	6.37E-03	5.82E-03	6.06E-03	1.03E-02	2.42E-02	4.92E-02
水銀	<9.1E-01	<7.1E-01	<8.6E-01	<8.8E-01	<1.5E+00	<1.2E+00
トリウム	<2.8E-01	<1.7E-01	<2.4E-01	<2.3E-01	<4.2E-01	<3.3E-01
ウラン	<2.2E-01	<1.3E-01	<2.1E-01	<1.3E-01	<2.1E-01	<2.8E-01

【0066】

【表7】

第B表

変性PVDF等級の抽出可能元素

ICG-MISによる結果

元素	等級			元素	等級		
	2850 ppb	2800 ppb	2750 ppb		2850 ppb	2800 ppb	2750 ppb
リチウム	<0.30	<0.30	<0.30	テルル	<0.25	<0.25	<0.25
硼素	<0.06	<0.06	<0.06	セシウム	<0.08	<0.08	<0.08
ランタン	<0.05	<0.05	<0.05	バリウム	<0.08	<0.08	<0.08
マグネシウム	<0.20	<0.20	<0.20	セリウム	<0.04	<0.04	<0.04
アルミニウム	<0.10	<0.10	<0.10	プラセオジウム	<0.10	<0.10	<0.10
チタン	<0.10	<0.10	<0.10	ネオジウム	<0.09	<0.09	<0.09
バナジウム	<0.11	<0.11	<0.11	サマリウム	<0.06	<0.06	<0.06
クロム	<0.26	<0.26	<0.26	ユーロビウム	<0.03	<0.03	<0.03
マンガン	<0.06	<0.06	<0.06	ガドリニウム	<0.05	<0.05	<0.05
銅	<0.08	<0.08	<0.08	テルビウム	<0.10	<0.10	<0.10
コバルト	<0.10	<0.10	<0.10	ジスプロシウム	<0.01	<0.01	<0.01
ニッケル	<0.08	<0.08	<0.08	ホルミウム	<0.10	<0.10	<0.10
亜鉛	<0.05	<0.05	<0.05	エルビウム	<0.05	<0.05	<0.05
ガリウム	<0.40	<0.40	<0.40	ツリウム	<0.04	<0.04	<0.04
ゲルマニウム	<0.03	<0.03	<0.03	イッテルビウム	<0.04	<0.04	<0.04
砒素	<0.03	<0.03	<0.03	ルテチウム	<0.05	<0.05	<0.05
ルビジウム	<0.01	<0.01	<0.01	ハフニウム	<0.10	<0.10	<0.10
ストロンチウム	<0.10	<0.10	<0.10	タンタル	<0.08	<0.08	<0.08
イットリウム	<0.03	<0.03	<0.03	タングステン	<0.02	<0.02	<0.02
ジルコニウム	<0.11	<0.11	<0.11	レニウム	<0.10	<0.10	<0.10
ニオブ	<0.03	<0.03	<0.03	イリジウム	<0.02	<0.02	<0.02
モリブデン	<0.02	<0.02	<0.02	白金	<0.13	<0.13	<0.13
ルテニウム	<0.12	<0.12	<0.12	金	<0.03	<0.03	<0.03
パラジウム	<0.10	<0.10	<0.10	水銀	<0.01	<0.01	<0.01
銀	<0.03	<0.03	<0.03	タリウム	<0.08	<0.08	<0.08
カドミウム	<0.08	<0.08	<0.08	鉛	<0.07	<0.07	<0.07
インジウム	<0.07	<0.07	<0.07	ビスマス	<0.15	<0.15	<0.15
錫	<0.25	<0.25	<0.25	トリウム	<0.03	<0.03	<0.03
アンチモン	0.16	<0.08	<0.08	ウラン	<0.03	<0.03	<0.03

GFFAによる結果

カルシウム	3.40	1.50	6.70
鉄	0.60	0.18	0.20

注：100mℓ中に1gの、80℃において24時間での水抽出

【0067】

【表8】

第C表

痕跡化合物分析

イオンクロマトグラフィーによる陰イオン分析

	変性PVDF等級		
	2850	2800	2750
	ppb	ppb	ppb
弗化物	21.70	23.60	31.20
塩化物	4.97	4.64	4.51
臭化物	0.13	0.13	0.13
硝酸塩	5.79	5.59	6.53
磷酸塩	<0.05	<0.05	<0.05
硫酸塩	10.80	7.13	6.15
リチウム	<0.05	0.07	<0.05
ナトリウム	3.40	2.12	2.89
アンモニウム	4.19	5.91	9.48
カリウム	1.69	0.51	0.23

その他の分析

可溶性シリカ	<3.00	<3.00	<3.00
--------	-------	-------	-------

注：100mℓ中に1gの、80℃において24時間での水抽出

【0068】第A表、第B表及び第C表に示されたような不純物は、示された値の±約10%の範囲内、特に±約5%の範囲内で変化することがある。これらの不純物測定値は、本発明に従って用いられる全てのポリ弗化ビニリデンポリマーに対しても適用できる。

【0069】米国特許第4383047号明細書にBenzingerらによって記載されたような、溶剤及び非溶剤の混合物からポリビニリデンを流延することによって作られた、流延用溶液からの形成後の厚さが約10ミルの多孔質フィルムを、電気化学的電池の製造用に用いる。ポリマーは、ポリ弗化ビニリデンと約12%のヘキサフルオロプロピレンとのコポリマーから成り、約380×10³ MWの分子量を有する、AtochemのKynar（登録商標）FLEX 2801だった。このフィルムを、アブソーバレーサー又は固体電解質を製造するに当たって、次のようにして用いる。即ち、エチレンカーボネート：プロピレンカーボネートの重量比1：1の混合物中のLiPF₆の溶液を作り、これを約125℃に加熱し、多孔質コポリマーフィルムをこの溶液中に、それがフィルムと組み合わせられるまで浸漬する。

【0070】同様に、正極を同じ多孔質コポリマーから作る。エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの比1：1の混合物中にテトラヒドロフラン（THF）と共にLiMn₂O₄、SSカーボンブラック及びLiPF₆を含有させた分散液を、多孔質フィルムと、次のようにして組み合わせた。即ち、このフィルムを懸濁液中に浸漬し、これを、フィルムと充分に組み合わせられるまで固体材料を懸濁液状に保つために振動ビーカー中で攪拌する。次いでフィルムをアルミニウム箔上に置く。

【0071】負極は、正極の製造において行なったのと同じ態様でエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの比1：1の混合物中に石油コークス、SSカーボンブラック及びLiPF₆を含有させた分散液又は懸濁液を作り、懸濁液を多孔質フィルムと組合せた後に、銅箔をフィルム上に置くことによって製造する。

【0072】電極及びアブソーバレーサー又は固体電解質の各種の成分の割合は、Gozdzらの米国特許第5296318号の例1及び8に記載されたものと実質的に同じである。

【0073】電極及び電解質はまた、焼結ポリ弗化ビニリデンから、電極又は電解質材料と粉体状ポリ弗化ビニリデンとの乾燥ブレンドを形成させることによって作ることができる。当技術分野において周知の乾式混合技術、例えばタンブラータイプの混合を用いることができる。例えば、ポリ弗化ビニリデン粉体と電極又は電解質材料との混合物を、良好な混合物が得られるのを保証するのに十分な時間タンブリング又はボールミル粉碎に付すことができる。スチール若しくはその他の金属容器又はセラミック容器が用いられる。この場合、ポリ弗化ビニリデン又はPTFE層を内貼りされた容器を用いるのが好ましい。ボールミル粉碎の場合、スチール若しくはその他の金属又はセラミック細碎機（これらもまたポリ弗化ビニリデン又はPTFE層でコーティングされたもの）が用いられる。ポリ弗化ビニリデン又はPTFEコーティングは、系中への不純物の導入を実質的に最小限にし又は実質的に取り除くために用いられる。粉碎混合物は、前記のように熱及び圧力を加えることによって成形されて電極又は電解質の形にされる。

【0074】電極及び電解質中に用いられるエチレンカーボネート及びプロピレンカーボネート並びにそれらの均等物（特に本明細書に記載したもの）（それらの混合物を含む）のような溶剤は、上で得られた電極及び電解質構造体をその後にかかる溶剤中に浸漬することによって組み込むことができる。浸漬は、これらの材料の溶媒和作用を最大源にし且つ電極又は電解質中に最適なイオン導電性を作り出すために、室温又はそれ以上において実施することができる。

【0075】こうして製造された正極及び陰極は、次いで、前記のようにして製造されたアブソーバーセパレーターを挟んで反対側に配置され、外面に銅及びアルミニウム面が設けられて図1に示したような電池を形成する。図1において、負極16の一つの面と面を接したように示された銅フィルム14は負極16と作動上関わりがあり、負極16も同様に電解質と組み合わせられたアブソーバーセパレーター18と作動上関わりがある。アルミニウムフィルム22は正極20及びアブソーバーセパレーター18のもう一方の面と接触し、全ての要素は作動上互いに関わりがある。ポリ弗化ビニリデンホモポリマーの外被12は完全に電池を取り囲む。外被12は、単一のフィルム又は複数のフィルム、例えば2若しくは3個のフィルムであつてよく、電池10の側部全体を取り囲み、電池10を完全に包封する。銅及びアルミニウム導線（図示せず）は外被12を貫通してそれぞれフィルム14及び22との電気的接触をし、負荷（図示せず）に連結されて電気的回路を形成する。

【0076】また、ロッキングチェア電池について本明

細書に記載されたその他の電解質を LiPF_6 塩の代わりに用いることもでき、前記の例における LiMn_2O_4 材料を LiNiO_2 又は LiCoO_2 で代用することもできる。さらに、石油コークスは特に好ましいものではあるが、この石油コークスではなくてグラファイトを負極の製造に用いることもできる。

【0077】また、多孔質ポリ弗化ビニリデンをリチウム有機電解質を有する電池中に用いることもでき、この場合、ポリマーは、特定の電極活物質のバインダーとして、ポリマー電池用の固体電解質として、準固体状態ゲル電解質を支持する多孔質メッシュ、及び電池ベース材料としてのいずれかとして用いられる。

【0078】本明細書に記載された多孔質ポリマーはまた、リチウム/オキシハライド電池中に底部絶縁体として用いることもできる。これらはまた、臭化亜鉛電池中に双極電極用のバインダーとして、又はニッケル-金属水素化物電池中に水素化物電極用若しくはニッケル電極用のバインダーとして用いることもできる。

【0079】多孔質ポリ弗化ビニリデンはまた、銀-亜鉛電池中に用いるのにも適しており、この場合多孔質ポリ弗化ビニリデンは亜鉛電極用のバインダーとして用いられ、また、多孔質ポリ弗化ビニリデンは、鉛-酸電池において電極間のスペーサとして及び多孔質セパレーターとして用いるのにも適している。多孔質ポリ弗化ビニリデンはまた、熱バッテリーにおいてカソード活物質用に用いることもできる。ニッケル-金属水素化物電池に加えて、多孔質ポリ弗化ビニリデンはまた、亜鉛-空気電池、及びニッケル-カドミウム電池のようなその他のアルカリ電池に用いることもでき、その場合、特に、これらの電池のアルカリ媒体の脱ハロゲン化水素作用を中和するために緩衝剤処理された電解質が用いられる。

【0080】本発明の技術思想及び範囲から逸脱することなく本発明の電気化学的電池に変更及び改変を行なうことができるということは、当業者ならばわかるだろう。これらの変更及び改変並びにそれらの同等物は、特許請求の範囲の中にある限り、本発明の一部に包含されるべきものである。

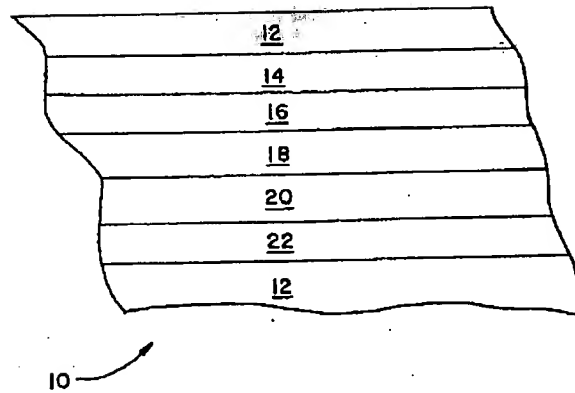
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う電気化学的電池の簡略化された断面図である。

【符号の説明】

- 12 外被
- 14 銅フィルム
- 16 負極
- 18 アブソーバーセパレーター
- 20 正極
- 22 アルミニウムフィルム

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 M 10/40

識別記号 庁内整理番号

F I
H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

B

(72)発明者 スコット・リチャード・ガボーリー
アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミント
ン、ヘイベン・ロード2120 アパートメン
ト イー